PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-128071

(43)Date of publication of application: 19.05.1989

(51)Int.CI.

G03G 9/08

(21)Application number: 62-285250

(71)Applicant: RICOH CO LTD

(22)Date of filing:

13.11.1987

(72)Inventor: MINAMITANI TOSHIKI

TAKAHASHI TOSHIHIKO YAMAGUCHI KIMITOSHI

(54) TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner which has low-temp. fixability and good offset resistance by specifying the storage viscosity coefficient of the dynamic viscoelastic characteristic of a toner to a specific range.

CONSTITUTION: The binder of the toner for electrophotographic development prepd. by dispersing a coloring agent in the binder resin is a polyester resin and the storage viscosity coefficient $[\eta^-(\omega)]$ of the dynamic viscoelastic characteristic of the toner is in the 1.5 × 104W1.0 × 106 (poise) range when the temp. is 95° C. The toner which has a low fixing temp., has the sufficient offset resistance, is capable of forming good images always stable over a long period of time, does not flocculate, has a good heat-resistant preservable property and permits high-speed fixing is thereby obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

9日本国特許庁(JP)

⑩特許出顧公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平1 - 128071

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

母公開 平成1年(1989)5月19日

G 03 G 9/08

3 3 1

7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

昭発明の名称 電子写真現像用トナー

②特 頭 昭62-285250

空出 顋 昭62(1987)11月13日

 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑪出 顋 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

邳代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外2名

明和苦

1. 発明の名称

電子写真現像用トナー

2. 特許請求の範囲

粘着樹脂中に着色剤が分散している 電子写真 現像用トナーにおいて、上記結着樹脂がポリエステル樹脂であって、このトナーの動的粘弾性 特性の貯蔵粘性率 【n ´ (e)]が、温度 95 ℃の時 1.5×10 * ~ 1.0×10 * (poise) の範囲にある ことを特徴とする電子写真現象用トナー。

- 3. 発明の詳細な説明

[技術分野]

木発明は電子写真あるいは静電印刷法に用いられるトナーに関する。特に、熱ロール定者に際して定着特性に使れた乾式トナーに関する。 【従来技術】

トナー像を紙などに定着する方法の一つである無定者法は、無ローラーによって、トナー像を加熱・加圧する方法が一般に行われている。 しかし、この無ローラー法では、ローラー表 回にトナーが転写してしまう、いわゆる、オフセット現象を防止しなければならない。そのために定者温皮特性のよい、耐オフセット性の良好なトナーの開発が望まれている。

最近、復写作業の効率を向上させるために、 軟化点の低い樹脂をトナーのパインダーとして 用いることが試みられているが、パインダー 配の軟化点が下がるとトナー粒子が凝集したり プロッキングを起すという障害が生じる。

[日 的]

本発明は定着温度が低く、充分な耐オフセット性を行し、長期間にわたって、常に安定して良好な可復確保を形成することができ、凝集を起さず、耐熱保存性が良好で、高速定着ができる電子写以現像用トナーを提供することを目的としている。

 テル関語であって、このトナーの動的粘弾性 特性の貯蔵粘性率 [n '(e)]が、温度 95 での時 1.5×10 4 ~ 1.0×10 (polso) の範囲にある 電子写真現象用トナーである。

本発明によって低温定答性があり、耐オフセット性が良好なトナーが得られる機構を図面を 参照して説明すると、次のように考えられる。

第1回に示すように支持体 2上の未定着トナー 1は定着装置に入り、次の工程を経て定着される。

- (1) 第2図に示すように加熱ローラー 8に、未 定着トナーが接触し、熱伝導によりトナーは、 固体~ガラス転移~ゴム状態と変化する。
- (2) トナーがゴム状態になると、2本ローラー 8および 4間の圧力により要性変形が始まり、 トナー粒子同志の合体、トナーの支持体 2へ の浸透が行われる。トナー 1の表面は、加熱 ローラー 3の表面に密着し、トナー表面が溶 般して表面溶血層 5が形成され平滑になる。
- (8) ローラー 8および 4間の圧力から解放され、

ー粒子内凝集力が小さいため、トナーは定者ローラーにオフセットし扱い。以上のようなモデルが考えられる。

このようなモデルによれば、トナーの動的粘弾性は重要な要因である。この動的粘弾性のうちでダッシュポット的性質(粘性)を示す貯蔵粘性率 【n (ω)]に注目し、トナーの低温定着性及び耐オフセット性について鋭意研究した結果、前記のような発明の構成に到達したのである。

すなわち、 η が 95 Σ の時 1.5×10^4 $\leq \eta$ る 1.0×10^4 (polse)の範囲であるとヒートロール定治法において、低温定治性を有し耐オフセット性も良好である。

しかし、 1.5×10′ < n * では低温定范性は十分であるが、オフセットが発生するため、定
咨可能領域がなく使用できない。

また、 1.0×10⁶ > n ^{*} では充分な耐オフセット性が得られるが、低温領域での定着性は不良となる。

加然ローラーから離壁し、定着装置から排出される。トナー 」と支持体 2は冷却され、凝 聞、接着する(第3図参照)。

低温定若可能で耐オフセット性のよい定替機構としては、 (1)において、トナーは粘弾性体 ~ 粘性体としての帯動を示すようになる。 (2)において、圧力によりトナーは変形し、そのでは平滑になる。 ひずみの大きさと加える時間は、定者装置の条件により決定し、それを印度したコブ時間になる。 (3)において、圧力から解放されトナーには元の状態に回復しようとする応力が働く。

弾性体に近いものは、彼応力が強く、トナー 粒子内裁集力が大きいため、トナーは定者ロー ラーにオフセットし難く、また強趣ぎるとロー ラーの圧力からのひずみによる変形が小さいた め、十分な定者性が得られない(第4図参照)。 また、粘性体に近いものは核応力が弱く、十分 に変形するため定者性は良好であるがトナーと 定符ローラーとの接着力が大きく、かつ、トナ

ところで、上記粘卵性特性の測定について 説明すると、レオロジー的性質を測定するた めの複器を一般にレオメーターと呼んでい る。本発明に使用したレオメーターは、(米) RIIEOMETRICS.INC 製レオメトリックス ダイナ ミックススペクトロメーターR D S - 1700型で ある。

条件は周波数を $\omega=100\,\mathrm{rad/sec}$ に固定し、歪率は自動とした。この状態で温度を昇温し温度依存性測定を行った。この結果から95℃における貯蔵粘性率 η を測定したものである。熱ロール定者器の火効定着時間は普通 $1\times10^2\sim5$ $\times10^2$ 砂程度であり、これに相当する角周波数 $\omega=100\,\mathrm{rad/sec}$ にてトナーのレオロジー特性を測定した。

本党明ではバインダーとして特にポリエステル樹脂を用いる。ポリエステル樹脂は下記の利 点がある。

1) スチレン-アクリル系樹脂に比較して耐塩ビマット性がよい。

- 2) ガラス転移点が高い割に低温領域(100~ 140 ℃) での粘性が低い。
- 8) 定替ローラーの材料であるテフロンの S P (溶解パラメーター) 値との差が、スチレンーアクリル系樹脂より大きく、耐オフセット 性に行利、すなわち、ローラーとの接着力が小さくなる。

本発明においてバインターとして用いるでは、ステルは話は、アルマールにもかれるアルルののルとは、エチレングリコール、 1.2ープリコール、 1.4ープタンジオール ステル が コーリローリーングリコール、 1.4ープテンジャーン が カーロック カーカー は ステンジャー シャール ステンジャー シャー ステンジャー ステンジャー ステンショー ステンショー ステンショー ステンショー ステンショー ステンショー スケール スピーテル 化ビスフェノール 類、 ポリオキシア にスフェノール スピのエーテル 化ビスフェノール 類、これのエーテル 化ビスフェノール 類、これのエーテル

る三価以上の多価アルコール単量体としては、例えばソルビトール、 1.2.8.6ーヘキサンテトロール、 1.4ーソルビタン、ペンタエリスリトール、シペンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、 1.2.4ープタントリオール、 1.2.5ーペンタントリオール、 グリセロール、 2ーメチルー 1.2.4ープタントリオール、 トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、 1.8.5ートリヒドロキシメチルペンゼン、その他を挙げることができる。

また三仏以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば 1.2.4ーベンゼントリカルボン酸、 1.2.4ーシクロヘキサントリカルボン酸、 2.5.7ーナフタレントリカルボン酸、 1.2.4ープタレントリカルボン酸、 1.2.4ープタントリカルボン酸、 1.2.5ーヘキサントリカルボン酸、 1.3ージカルボンルー2ーメチルー2ーメチレンカルボキシルーキンプロバン、テトラ(メチレンカルボキシル)

を決衆数 3~22の飽和もしくは不飽和の敗化水 煮詰で置換した二価のアルコール単量体、その 他の二価のアルコール単量体を挙げることがで まる

バインダー樹脂として用いるポリエステル樹脂を得るためには、以上の二官能性単量体のみによる 重合体のみでなく、三官能以上の多官能性単量体による成分を含有する重合体を用いることも 好適である。 斯かる多官能性単量体であ

メタン、1.2.7.8 - オクタンテトラカルポン酸、 エンボール三量体酸、これらの酸無水物、その 低を挙げることができる。

しかし、この結者樹脂の粘弾性特性がトナーの粘弾性特性に強く影響を与えるため、樹脂自体の粘弾性を考えて選択すべきである。一般に貯蔵粘性率でが、1.5×10~~ 1.0×10~(polse)の範囲を示すポリエステル樹脂は重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが比較的大きく、Mw/Mn≥10が多いようである。また、樹脂のTgは80で以上が良く、80℃未満では耐熱保存性が不良とな

次にいくつかのポリエステル樹脂の製造例を 示す。これらの合成例は公知の手段により行う ことができる。

製造例 1

テレフタル酸 『モルコハク酸 』モル トリメリット酸 』モル ポリオキシエチレン(2) - 2.2 - ピス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 「モル ポリオキシプロピレン(2.2) - 2.2 - ピス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン 2モル

これらの混合物を 210℃で約 6 時間加熱保押 し、反応終了後宝温に冷却し、ポリエステルA (Mw = 16200 、 Mw/Mn = 38、Tg = 65℃) を得た。

製造例 2

テレフタル酸 6モル アジピン酸 1モル トリメリット酸 1モル ポリオキシエチレン(2) - 2.2 - ピス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 8モル ポリオキシブロピレン(2.2) - 2.2 - ピス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン 2モル

これらの混合物を 200℃で約7時間加熱搅拌 し、反応終了後室温に冷却し、ポリエステルB

し、反応終了後室温に冷却し、ポリエステル D (Mw = 185000、Mw/Mn = 25、Tg - 85で) を得た。

また、世子写真現像用トナーを悶刻する場合 は、上記のような樹脂成分に従来トナーに使用 されている谷色剤顔料を添加することは勿論の ことで具体的にはカーポンプラック、ニグロシ ン染料、ランプ風、スーダンプラックSM、フ ァースト・エロー G、ペンジジン・エロー、ピ グメント・エロー、インドファースト・オレン ジ、イルガジン・レッド、パラニトロアニリン レッド、トルイジン・レッド、カーミンFB、 パーマネント・ポルドーFRR、ピグメント・ オレンジR、リソール・レッド 2.G、レーキ・ レッドC、ローダミンFB、ローダミンBレー キ、メチル・バイオレット B レーキ、フタロシ アニンブルー、ピグメントプルー、プリリアン ト・グリーンB、フタロシアニングリーン、オ イルイエローGG、 ザポン・ファーストイエロ - C G C 、 カヤセット Y 988、カヤセット Y G 、 (Mw-88000、Mw/Mn-19、Tg-88で) を得た。

製造例3

イソフタル酸 『モル n - ドデセニルコハク酸 1モル

トリメリット酸 1.5モル

ポリオキシプロピレン(2.5) - 2.2 - ピス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 8 モル エチレングリコール 1.5モル

これらの混合物を 220℃で約 6 時間加熱撹拌 し、反応終了後、室温に冷却し、ポリエステル C (Mw-128000、Mw/Mn-42、Tg-64 で)を得た。

製造例4.

テレフタル酸 8モル マレイン酸 1モル トリメリット酸 1モル ポリオキシエチレン(2) - 2.2 - ピス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 10モル これらの混合物を 210℃で約7時間加熱撹拌

スミプラスト・エロー G G、ザポンファーストオレンジR R、オイル・スカーレット、スミプラストオレンジ G、オラゾール・ブラウン B、ザボンファーストスカーレット C G、アイゼンスピロン・レッド・B E H、オイルピンク O Pなどがある。

また、本発明のトナーを磁性トナーとして用いるために磁性物を含有せしめても良い。このような磁性物としては磁場の中に置かれて強化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強強性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物がある。この磁性物の含有量はトナー重量に対して15~70重量%である。

更に然定者ロールに対する離型性をより完全にする為に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィン類を各種天然ワックスをトナーに添加することもできる。

更に本免明のトナーには流動性改質等のため
シリカ、アルミナ、酸化チタン等の微粉末を添

加混合することができる。

本発明トナーは鉄粉、ガラスピーズ等より成るキャリアと混合されて二成分現像剤とされるが、磁性体が含有されるときはそのまま一成分 現象剤として並電荷像の現像に供される。

以下、炎热例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例に記載の各成分の量 (部)は重量部である。

爽施例1

トナーの組成

ポリエステルA 100部 含クロムモノアソ染料 0.5部 カーボンブラック 10部

■トナーの粘弾性η = 2.8×104 (polse) (ω=100rad/sec、95℃)

上記和成の混合物をヘンシェルミキサーで十分混合した後、2本ロールミルで10~90℃の温度で約40分間加熱溶融混練し、室選まで冷却した。得られた混練物を粉砕、分級して 5~26μm の粒径のトナーを得た。このトナーにコロ

以上の結果を表一1に示す。

また、このトナー 8部に対してシリコーン樹脂を彼臣した 100~250 メッシュのフェライトキャリア97部を混合し、現像剤を作成した。

次に定着ローラーがテフロンで加圧ローラーがシリコンゴム製の定着器を具備した被写機「FTー7030」「隣リコー製」で、オイル塗布装置を外した被写機に上記現像剤を装入して定着ローラー温度を 155で設定して、10万枚のコピーテストを行った。

その結果オフセットは発生せず、最後まで良 好な画像が得られた。

実 超 例 2

トナーの組成

ポリエステル B 100年 ポントロンE-84 2部 ライスワックス 3部 C.1.ピグメントレッド81 5部

[=トナーの枯弾性ガ = 3.8×10⁵ (polse)

イダルシリカ (日本アエロジルR - 972)を 0.1 部添加して見食用トナーとした。

定さ性及び耐オフセット性の耐熱保存性の評価は定さ性 [定音下限温度 (で) として] : 定心ローラ:チフロン被国ローラー、ニップ巾:4mm 、 線速 250mm/sec の定着条件で定容ローラー温度を変化させてトナーをコピー用紙上に定答した時、クロックメーターでの定着率が 70%に達する温度を調べる。

オフセット発生温度の測定は、トナー像を転写して上述の定着器により定着処理を行い、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で定着器に従ってこれにトナー汚れが生ずるか否かを観察する扱作を、前記定番器の熱ローラーの設定温度を順次上界させた状態で繰り返し、オフセット発生温度を決めた。

耐热保存性(mm);

内径 25 m a 、 高 さ 10 m a の ガ ラス ピン に トナー 10 g を 人 れ 、 5 0 ℃ の 恒 温 槽 中 に 2 4 時 間 放 置 後 、 J IS - K 25 3 0 の 針 入 産 針 で 針 入 産 を 翻 べる。

(ω = 100rad/sec, 95°C)]

実施例 1 と同様にこのトナー 3部に対して、 酸化鉄 粉キャリアTEFV (150~250 メッシュ、 11 本鉄 数 20 37部を混合して、現象剤とした。

この現象剤で火施例1と同様に5万枚コピー テストしたところ、オフセットは発生せず、最 後まで良好な画像が得られた。

また、オフセット性等の定着品質は表-1に ポすように良好であった。

実施例3

トナーの組成

ポリエステルC 100部 ポントロンE-84 1.5部 ポリプロピレン 4部 C.I.ピグメントプルー15 5部 [*トナーの結弾性η = 8.7×104 (poise) (ω=100rad/sec、95℃)] 上記組成の混合物を実施例 1 と同様に溶触混 後、粉砕、分級し、 5~25μm の 青色トナー を得た。

実施例 1 と同様にこのトナー 8部に対して、シリコーン樹脂を被取した 100~250 メッシュのフェライトキャリア 97部を混合して、現像剤とした。

この現象剤で実施例1と同様に5万枚コピー テストしたところ、オフセットは発生せず、最 後まで良好な画像が得られた。

また、オフセット品質等の定着品質は表-1 に示すように良好であった。

灾施例4.

トナーの組成

ポリエステル D

10058 -

含クロムモノアソ染料

188

カーポンプラック

12 88

[= トナーの粘卵性η ' = 7.5×10⁵ (polse) (ω = 100rad/sec、95℃)]

上記組成の混合物を実施例1と同様に溶融混

でもオフセットが発生し貧弱な画像となった。 比較例 2

実施例 1 のポリエステルAの代りにポリエステルF (Mw-808000、Mw/Mn-40、Tg-78で)を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。 [トナーの粘弾性η - 2.8×10⁶ poise (ω-100rad/sec、95で)]

各品質は表 - 1 に示すように、耐オフセット性、耐熱保存性は良好であるが、低温定着性は不良であった。また、実施例 1 と同様な実践テストでも定着不良が発生し不良であった。

表-1

	定有下限温度	オフセット発生温度	副無保存性
天旋例1	1300	210°C	1. les
- 2	140°C	240°CLE	7.2mm
~ 3	145℃	240℃以上	2.5mm
- 4	145℃	240℃以上	4.8mm
比较例1	125℃	140℃以下	0.300
~ 2	175°C	240℃以上	6.933

[勿 果]

以上説明したように、本発明のトナーの特性

火施例 1 と同様にこのトナー 8 部に対して、シリコーン樹脂を被覆した 100~250 メッシュのフェライトキャリア 87 部を混合して、現像剤とした。

また、オフセット品質等の定部品質は表- 1 に示すように良好であった。

比较倒1

ポリエステルE (Mw-25000、Mw/Mn-5.5、Tg-59℃)を実施例1のポリエステルAの代りに用いた以外は、実施例1と同様に行った。[トナーの粘弾性η - 1.2×10・poise (ω-100rad/sec、95℃)]

定着品質は数-1に示すように低温定着性は 良いが、耐オフセット性、耐熱保存性が不十分 であった。また、災施例1と同様な実機テスト

を要約すると下記のとおりである。

- (1) 低温定着性が良好、
- (2) 耐オフセット性が良好、
- (3) 高速定着上に好道、
- (4) 長期間に亘って安定して良好な画像が得られる、
- ・(5) 耐熱保存性が良好、
 - (6) 耐塩ピマット性が良く、コピーの保存性が 良好。
- 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のトナーの未定額の状態を示す模式図、

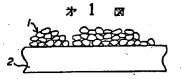
第2回は定苔遊程を示す模式図、

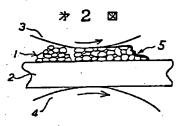
第3図は定符後の状態を示す模式図、

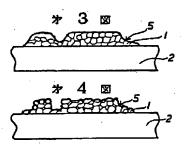
第4図は比較例のトナーの定額後の状態を示す摂式図である。

1…トナー、 2…支持体、 3…加熱ローラー、⁴ 4…加圧ローラー、 5…表面宿職階。

特間平1-128071(ア)







【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第6部門第2区分 【発行日】平成7年(1995)3月31日

【公開番号】特開平1-128071 【公開日】平成1年(1989)5月19日 【年通号数】公開特許公報1-1281 【出願番号】特願昭62-285250 【国際特許分類第6版】

G03G 9/087

[FI]

G03G 9/08 331 8305-2H

华 校 被 正 春 (自奈)

平成6年7月15日

特許庁長官 服

1. 事件の表示

特顧昭62-285250号

2. 発明の名類

電子写真現像用トナー

8.補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (674) 株式会社リコー

· 4 . 代理人 〒107(電話3586-8864)

住所 東京都接区赤扳4丁目13番5

赤板オフィスハイツ

E名 (7899) 弁理士 小松 秀岳

住所 问 所

压名 (4929) 弁理士 超 宏

住所 岗所

氏名 (9470) 弁理士 加々英 紀建

- 5. 補正命令の日付 (自発)
- 6. 福正の対象

明和李

7. 植正の内類

- (1) 明細者第5頁第15行の「1.6×104<ヵ!」を 「1.5×104>ヵ'」に補正する。
- (2) 同頁第18行の「1.0×10"> q'」を「1.0× 10"< q'」に補正する。
- (3) 同第16頁第3行の「耐オフセット性の耐熱保存性」を 「耐オフセット性、耐熱保存性」に補正する。